日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

09/462705

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

1998年 2月18日

REC: **00档"512",199**8 W₁.

出 願 番 号 Application Number:

平成10年特許願第052854号

出 願 人 Applicant (s):

東邦レーヨン株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1998年 8月21日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office 保佑山建門

出証番号 出証特平10-3065971

【書類名】

特許願

【整理番号】

TP98-187

【提出日】

平成10年 2月18日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

B28C 5/00

【発明の名称】

繊維複合の水硬性補強材の製造方法

【請求項の数】

10

【発明者】

【住所又は居所】

静岡県駿東郡長泉町上土狩234番地 東邦レーヨン株

式会社 研究所内

【氏名】

白木 浩司

【発明者】

【住所又は居所】

静岡県駿東郡長泉町上土狩234番地 東邦レーヨン株

式会社 研究所内

【氏名】

安藤 正人

【特許出願人】

【識別番号】

000003090

【氏名又は名称】

東邦レーヨン株式会社

【代表者】

古江 俊夫

【代理人】

【識別番号】

100099139

【弁理士】

【氏名又は名称】

光来出 良彦

【手数料の表示】

【納付方法】

予納

【予納台帳番号】

012209

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書

・ ででいるの情報を

特平10-052854

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9707393

【書類名】

明細書

【発明の名称】

繊維複合の水硬性補強材の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1)繊維複合の水硬性補強材の製造原料である、分散媒と、該分散媒に分散される水硬性無機粉体と、有機質バインダー用溶剤と、該有機質バインダー用溶剤に溶解される有機質バインダーと、場合によって用いられる前記成分以外の他の混和剤を用い、

且つ前記分散媒、前記バインダー用溶剤、及び前記場合によって用いられる他 の混和剤のうち少なくとも一方の成分中には水が含まれるものを用い、

水硬性無機粉体の凝結を遅延させる凝結遅延手段を施しながら、前記製造原料である各成分を順次あるいは同時に強化繊維に適用することにより、該強化繊維の表面乃至該強化繊維間に前記各成分を付着せしめ、引き続き、

- (2)前記工程で用いた分散媒、バインダー用溶剤、及び場合によって用いられる他の混和剤由来の、水および/または有機溶剤を前記工程で処理された強化 繊維から除去することにより、
- (3) 有機質バインダーを介して強化繊維の周囲に水硬性無機粉体が固定され、少なくとも次の構成要件 [A]、 [B]、 [C]を含み、 [A]と [C]の結合が [B]を介してなされた乾燥状態の繊維複合の水硬性補強材であって、水と接触する前は水和硬化反応が停止した状態でしなやかさを保持し、且つ水と接触した場合に水和硬化反応が進行する性質を有する繊維複合の水硬性補強材を得ることを特徴とする繊維複合の水硬性補強材の製造方法:
 - [A]強化繊維;
 - [B] 有機質バインダー;
 - 〔C〕未硬化且つ乾燥状態の水硬性無機粉体。

【請求項2】 前記凝結遅延手段を施す方法は、水硬性無機粉体を硬化させる水に凝結遅延効果剤を存在させることを特徴とする請求項1記載の繊維複合の水硬性補強材の製造方法。

【請求項3】 前記凝結遅延効果剤は、有機溶剤、凝結遅延剤および超遅延 剤からなるグループから選ばれた1種以上の剤であることを特徴とする請求項2 記載の繊維複合の水硬性補強材の製造方法。

【請求項4】 前記凝結遅延効果剤としての有機溶剤は、分散媒由来のものであることを特徴とする請求項3記載の繊維複合の水硬性補強材の製造方法。

【請求項5】 前記場合によって用いられる他の混和剤は、減水剤、AE減水剤、高性能減水剤、流動化剤、凝結遅延剤、超遅延剤、セメント混和用ポリマーディスパージョンからなるグループから選ばれた1種以上の剤であることを特徴とする請求項1記載の繊維複合の水硬性補強材の製造方法。

【請求項6】 前記有機質バインダーは水溶性高分子バインダーであることを特徴とする請求項1記載の繊維複合の水硬性補強材の製造方法。

【請求項7】 前記水硬性無機粉体を硬化させる水に凝結遅延効果剤を存在させる方法は、

凝結遅延効果剤が有機溶剤である場合は、有機溶剤/(水+有機溶剤)比で0 ~99重量%を割合で凝結遅延効果剤を水に存在させ、或いは、

凝結遅延効果剤が凝結遅延剤および超遅延剤からなるグループから選ばれた1種以上の剤である場合は、水硬性無機粉体100重量部に対して固形分換算で0.1~5重量部の凝結遅延効果剤を水に存在させることを特徴とする2または3記載の繊維複合の水硬性補強材の製造方法。

【請求項8】 (1) 水、または有機溶剤に有機質バインダーを溶解した有機質バインダー溶液に、水、または水と有機溶剤とを混合した分散媒を加え、場合によって凝結遅延剤および超遅延剤からなるグループから選ばれた1種以上の剤を添加した後、水硬性無機粉体を分散させ、

- (2)得られた水硬性無機粉体分散有機質バインダー溶液中に強化繊維を導入することにより、該水硬性無機粉体分散有機質バインダー溶液を該強化繊維の表面に付着させおよび/または該強化繊維間に含浸させ、
- (3)前記工程で処理された強化繊維を乾燥処理、および/または熱処理して 強化繊維に含まれる水および/または有機溶剤を除去することにより、
- (4) 有機質バインダーを介して強化繊維の周囲に水硬性無機粉体が固定され、少なくとも次の構成要件 [A]、 [B]、 [C] を含み、 [A] と [C] の結合が [B] を介してなされた乾燥状態の繊維複合の水硬性補強材であって、水と

接触する前は水和硬化反応が停止した状態でしなやかさを保持し、且つ水と接触 した場合に水和硬化反応が進行する性質を有する繊維複合の水硬性補強材を得る ことを特徴とする繊維複合の水硬性補強材の製造方法:

- [A] 強化繊維;
- [B] 有機質バインダー;
- [C] 未硬化且つ乾燥状態の水硬性無機粉体。

【請求項9】 (1) 水、または有機溶剤に有機質バインダーを溶解し、場合によって凝結遅延剤および超遅延剤からなるグループから選ばれた1種以上の剤を添加した後、得られた有機質バインダー溶液中に強化繊維を導入することにより、該有機質バインダーを該強化繊維表面に付着させおよび/または該強化繊維間に含浸せしめ、

- (2)得られた有機質バインダー層が形成された強化繊維を水硬性無機粉体が 収容されている容器内に通過させることにより、水硬性無機粉体を付着させ、
- (3)前記工程で処理された強化繊維を乾燥処理、および/または熱処理して 強化繊維に含まれる水および/または有機溶剤を除去することにより、
- (4) 有機質バインダーを介して強化繊維の周囲に水硬性無機粉体が固定され、少なくとも次の構成要件 [A]、 [B]、 [C]を含み、 [A]と [C]の結合が [B]を介してなされた乾燥状態の繊維複合の水硬性補強材であって、水と接触する前は水和硬化反応が停止した状態でしなやかさを保持し、且つ水と接触した場合に水和硬化反応が進行する性質を有する繊維複合の水硬性補強材を得ることを特徴とする繊維複合の水硬性補強材の製造方法:
 - [A] 強化繊維;
 - [B] 有機質バインダー;
 - [C] 未硬化且つ乾燥状態の水硬性無機粉体。

【請求項10】 (1) 水、または水と有機溶剤とを混合した分散媒に、場合によって凝結遅延剤および超遅延剤からなるグループから選ばれた1種以上を添加した後、水硬性無機粉体を分散させ、

(2)得られた水硬性無機粉体分散液中に強化繊維を導入することにより、該水硬性無機粉体分散液を該強化繊維の表面に付着させおよび/または該強化繊維

間に含浸させ、

- (3)水、または有機溶剤に有機質バインダーを溶解し、有機質バインダー溶液を容器内に収容し、該有機質バインダー溶液が収容された容器内に、前記工程で得られた強化繊維を通過させて該有機質バインダー溶液と接触させるか、または、該強化繊維に有機質バインダー溶液を噴霧することにより、該強化繊維の表面を有機質バインダーでコートしおよび/または該強化繊維間に有機質バインダーを含浸させ、
- (4) 前記工程で処理された強化繊維を乾燥処理、および/または熱処理して 強化繊維に含まれる水および/または有機溶剤を除去することにより、
- (5) 有機質バインダーを介して強化繊維の周囲に水硬性無機粉体が固定され、少なくとも次の構成要件 [A]、 [B]、 [C]を含み、 [A]と [C]の結合が [B]を介してなされた乾燥状態の繊維複合の水硬性補強材であって、水と接触する前は水和硬化反応が停止した状態でしなやかさを保持し、且つ水と接触した場合に水和硬化反応が進行する性質を有する繊維複合の水硬性補強材を得ることを特徴とする繊維複合の水硬性補強材の製造方法:
 - 「A] 強化繊維;
 - [B] 有機質バインダー;
 - [C] 未硬化目つ乾燥状態の水硬性無機粉体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、セメントモルタル・コンクリート製プレキャスト製品の製造材料としての繊維複合の水硬性補強材の製造方法に関し、また、本発明は、コンクリート構造物の補強・補修工事を行なう際に使用される、施工性、セメントモルタル・コンクリートとの接着性、耐火・耐熱性、耐久性に優れる補強・補修材料としての水硬性補強材の製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

炭素繊維は、力学的特性、および耐火・耐熱性、耐久性に優れ、加えて工場で

の生産性向上によって比較的安価に供給可能となったことにより、建築土木分野での使用実績を着実に伸ばしつつある。該建築土木分野に使用される炭素繊維の用途として、具体的には、以下の(1)~(3)の材料に使用されている。

[0003]

(1) 鋼板巻立工法や増厚工法などに代わる補強・補修材料として、炭素繊維強化熱硬化性樹脂プリプレグシート、炭素繊維ドライシート、または炭素繊維ストランドが使用されている。

[0004]

(2) PC鋼の代替の繊維補強筋として、炭素繊維強化プラスチックのロープ 状またはケーブル状のものが使用されている。

[0005]

(3) アスベストや鋼繊維、耐アルカリガラス繊維などに代わる補強材として、炭素繊維チョップドストランドがモルタルやコンクリート中に均一分散されて使用されている。

[0006]

上記(1)~(3)の炭素繊維を使用した材料はいずれも炭素繊維の特長を生かし、旧来の建築材料との代替を図ったものであるが、それぞれ以下に示す問題 点を抱えている。

[0007]

前記(1)の材料に関しては、炭素繊維強化熱硬化性樹脂プリプレグシート、および炭素繊維ストランドを、一般のコンクリート構造物の柱、梁、壁や道路や鉄道などの高架部分の橋脚、床版の補強・補修に適用する例が増えている。この適用例は、旧来の補強材料である鉄板が、大重量で取り付け時の作業性が劣り、躯体の複雑形状に追従できず、鉄板取り付け後に鉄板と躯体との間にグラウトを充填しなくてはならない等の問題があるため、この短所を補うべく開発された材料、並びに、施工方法の例である。

[0008]

例えば、特開平1-197532号公報、特開平3-224966号公報、および特開平5-38718号公報には、炭素繊維に熱硬化性樹脂を含浸させたい

わゆる炭素繊維強化熱硬化性樹脂プリプレグシートを用いた補強・補修方法が提 案されている。

[0009]

さらに、特開平7-34677号公報や特開平3-222734号公報では、 樹脂含有率の低い炭素繊維強化熱硬化性樹脂プリプレグシート、樹脂をほとんど 含まないいわゆる炭素繊維ドライシートが提案され、これらに常温で硬化する樹 脂組成物を、現場にて含浸・硬化させる方法が提案されている。

[0010]

前記炭素繊維強化熱硬化性樹脂プリプレグシート、或いは樹脂含有率が低いか 樹脂をほとんど含まない炭素繊維ドライシートは、軽量でコンクリート構造物被 補強部や型枠の形状にあわせて、施工現場で容易且つ任意にカットできるなど好 ましいものであったが、下記①~③の問題を有している。

[0011]

①前記材料は、燃えやすい樹脂をマトリックスとしているため、前記炭素繊維 強化熱硬化性樹脂プリプレグシートや炭素繊維ドライシートを施工した後、延焼 防止のための防耐火被覆を施さなくてはならない。

[0012]

②前記材料は、炭素繊維強化熱硬化性樹脂プリプレグシートや炭素繊維ドライシートなどの有機物と、コンクリート躯体や防耐火被覆などの無機物との接着性確保が難しいため、コンクリート躯体に炭素繊維強化熱硬化性樹脂プリプレグシートを貼付する際、および炭素繊維強化熱硬化性樹脂プリプレグシートの上に防耐火被覆を施す際は、その界面にプライマー処理を行なう必要があり、工程が煩雑になっている。

[0013]

③コンクリート躯体の水分率が高い場合は、プライマーが硬化阻害を起こさないように乾燥期間を設ける必要があり、工期も長くなる。

[0014]

一方、特公平5-68420号公報において水硬性無機微粉体と水とを含むスラリーをマトリックスとした繊維複合の水硬性プリプレグ(水系)が提案されて

いる。該繊維複合水硬性プリプレグ(水系)を用いて補強・補修したコンクリート構造物は、ほとんどが無機物のため耐火・耐熱性に優れ、防火・耐火被覆が不要になるという利点を有する。更に、コンクリートとの接着性に優れるため、プライマー工程が不要になるという利点を有する。

[0015]

しかしながら、該繊維複合水硬性プリプレグ(水系)は水を構成成分として含んでおり、水硬性無機粉体の水和反応によってプリプレグが数時間から数日で硬化してしまうため、工場で生産したものを施工現場に搬入して使用することができないという不都合がある。

[0016]

前記(2)の材料に関しては、近年、炭素繊維強化プラスチックのロープ、またはケーブルを、プレストレストコンクリートの緊張材や新設コンクリート構造物の主筋に適用する例が増えている。これは、旧来の補強材料である鉄筋やPC 鋼が、大重量で配筋時の作業性が劣る、錆びやすい、クリープが大きい等の問題があり、この短所を補うべく開発された材料並びに施工方法である。

[0017]

例えば、実公平6-15078号公報、および実公平7-35948号公報には、強化繊維ストランドに樹脂を含浸させ、複数本撚り合わせた所謂コンポジットケーブルを補強材として用いることが提案されている。

[0018]

コンポジットケーブルは、軽量、且つクリープや腐食の問題がないなど好ましいものであったが、折り曲げ加工ができないため、剪断補強筋への適用は不能である。さらに、燃えやすい樹脂を使用しているため、コンクリートのかぶり厚さを十分取らないと、火災時に構造物の耐力低下が著しいという問題を有している

[0019]

前記(3)の材料に関しては、近年、炭素繊維チョップドストランドを、モルタルやコンクリート中に均一分散させて、プレキャスト製品を製作したり、吹き付けコンクリートの補強材に適用する例が増えている。また、炭素繊維ストラン

ドをホッパーガンに導入し、所定長に切断しながらモルタルスラリーやコンクリートスラリーと一緒に型枠等に吹き付けて使用する例も増えている。

[0020]

これらは、旧来の補強材である、鋼繊維、アスベスト、耐アルカリガラス繊維、ビニロン、アクリル、ポリプロピレンなどの有機繊維が抱えている後述する短所を補うべく開発された材料並びに施工方法である。即ち、鋼繊維は、前記した鋼板や鉄筋と同様に重量増加が大きく、且つ錆び易いといった問題があり、また、アスベストは、人体への安全性が指摘されており、また、ガラス繊維は、セメント中のアルカリによって侵され、長期的に強度が低下する問題があり、耐アルカリガラス繊維でも十分とは言えない。さらに、各種有機繊維は、耐火・耐熱性に問題がある。

[0021]

炭素繊維は、力学的特性、耐火・耐熱性、耐久性、耐アルカリ性に優れ、錆びることがなく、人体への安全性も問題ないなど、前記した各種繊維補強材の問題点を解消する好ましい補強材であるが、従来は、下記の理由により炭素繊維の有する力学的特性を十分に発現できないでいた。

[0022]

その理由は、汎用のコンクリートミキサーを用いて、炭素繊維強化モルタルコンクリートスラリーを調製する場合、炭素繊維がファイバーボールを形成して前記スラリーの未含浸部分を生じるため、前記スラリーを型枠に打設、ノズルから押し出し、または型枠に吹き付けて作製した供試体は、応力集中によって炭素繊維のスラリー未含浸部分から破壊するためである。

[0023]

炭素繊維ストランドをホッパーガンに導入し、所定長に切断しながらモルタルスラリーやコンクリートスラリーと一緒に型枠等に吹き付けて使用する場合も、 炭素繊維と前記スラリーを均一に混合することは困難で、ほとんど混ざらないため、得られた炭素繊維強化モルタル・コンクリートの強度は低い。

[0024]

前記炭素繊維チョップドストランドを、モルタルやコンクリート中に均一分散

させるための問題を解決すべく、多くの提案がなされている。例えば、秋浜、日本建築学会論文報告集 第316号、1982などにおいて、オムニミキサーのような特殊ミキサーを使用する方法が提案されている。また、特公平3-14607号公報、特開昭59-33105号公報には、綿状の炭素短繊維をほぐしながらセメント粉体中に投入しドライ状態で混練した所謂プレミックスセメントの製造方法が提案されている。しかしながら、これらはいずれも高額な設備を必要とした。さらに後者は、炭素繊維混入率が、工場における炭素繊維とセメントの混合比で決定され、現場で任意に調整することができない問題点がある。

[0025]

一方、特開昭63-67109号公報には、水硬性マトリックスに多量の増粘 剤を混入して粘度を高めた後、炭素短繊維を投入し混練して炭素短繊維を均一分 散させる方法が提案されている。しかしながら、増粘剤の多量混入でモルタルス ラリー粘度は大幅に上昇し、取扱性が低下した。また、増粘剤にメチルセルロー ス、ポリエチレングリコールなどを多量に用いた場合は、混練中に空気を連行す るため、本モルタルスラリーを型枠に打設、ノズルから押し出し、または型枠に 吹き付けて作製した供試体は、炭素繊維を混入しないものと比較してかえって強 度が低くなる。

[0026]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した問題点を解決するべく鋭意検討してなされたもので、セメントモルタル・コンクリート製プレキャスト製品の製造材料としての水硬性補強材の製造方法を提供すること、或いはコンクリート構造物の新設工事、またはコンクリート構造物の補強・補修工事を行なう際に使用される、施工性、セメントモルタル・コンクリートとの接着性、耐火・耐熱性、耐久性に優れる補強・補修材料としての水硬性補強材の製造方法を提供することを目的とする。

[0027]

【課題を解決するための手段】

本発明は、有機質バインダーを介して強化繊維の周囲に水硬性無機粉体が固定され、少なくとも次の構成要件、〔A〕強化繊維、〔B〕有機質バインダー、〔

C〕未硬化且つ乾燥状態の水硬性無機粉体を含み、〔A〕と〔C〕の結合が〔B〕を介してなされた繊維複合の水硬性補強材であって、水と接触する前は水和硬化反応が停止した状態でしなやかさを保持し、且つ水と接触した場合に水和硬化反応が進行する性質を有する繊維複合の水硬性補強材を提供することにより、前記した問題点を解決することを見出した。

[0028]

上記性質を有する繊維複合の水硬性補強材を提供するための、本発明の繊維複合の水硬性補強材の製造方法は、

- (1)繊維複合の水硬性補強材の製造原料である、分散媒と、該分散媒に分散される水硬性無機粉体と、有機質バインダー用溶剤と、該有機質バインダー用溶剤に溶解される有機質バインダーと、場合によって用いられる前記成分以外の他の混和剤を用い、且つ前記分散媒、前記バインダー用溶剤、及び前記場合によって用いられる他の混和剤のうち少なくとも一方の成分中には水が含まれるものを用い、水硬性無機粉体の凝結を遅延させる凝結遅延手段を施しながら、前記製造原料である各成分を順次あるいは同時に強化繊維に適用することにより、該強化繊維の表面乃至該強化繊維間に前記各成分を付着せしめ、引き続き、
- (2)前記工程で用いた分散媒、バインダー用溶剤、及び場合によって用いられる他の混和剤由来の、水および/または有機溶剤を前記工程で処理された強化繊維から除去することにより、有機質バインダーを介して強化繊維の周囲に水硬性無機粉体を固定させて、前記性質を有する繊維複合の水硬性補強材を得ることを特徴とする。

[0029]

本発明の繊維複合の水硬性補強材の製造方法において、前記凝結遅延手段は、 水に凝結遅延効果剤を存在させることにより達成できる。そのような凝結遅延効 果剤には、有機溶剤、凝結遅延剤および超遅延剤からなるグレープから選択され た1種以上が挙げられる。遅延硬化剤としての有機溶剤は、水硬性無機粉体を分 散させるための分散媒、或いは有機質バインダー用溶剤を兼用することができる

[0030]

前記場合によって用いられる他の混和剤は、減水剤、AE減水剤、高性能減水 剤、流動化剤、凝結遅延剤、超遅延剤、セメント混和用ポリマーディスパージョ ンからなるグループから1種以上の剤を選ぶことができ、該他の混和剤は、主に 繊維複合の水硬性補強材を緻密さを高める機能を有する。

[0031]

前記有機質バインダーには水溶性高分子バインダーを使用することができる。 本発明のさらに具体的な製造方法は以下の3通りの方法が挙げられる。

[0032]

本発明の一番目の製造方法は、

- (1)水、または有機溶剤に有機質バインダーを溶解した有機質バインダー溶液 に、水、または水と有機溶剤とを混合した分散媒を加え、場合によって凝結遅延 剤および超遅延剤からなるグループから選ばれた1種以上の剤を添加した後、水 硬性無機粉体を分散させ、
- (2)得られた水硬性無機粉体分散有機質バインダー溶液中に強化繊維を導入することにより、該水硬性無機粉体分散有機質バインダー溶液を該強化繊維の表面に付着させおよび/または該強化繊維間に含浸させ、
- (3)前記工程で処理された強化繊維を乾燥処理、および/または熱処理して強 化繊維に含まれる水および/または有機溶剤を除去することにより、有機質バイ ンダーを介して強化繊維の周囲に水硬性無機粉体が固定された、前記性質を有す る繊維複合の水硬性補強材を得ることを特徴とする。

[0033]

本発明の二番目の製造方法は、

- (1)水、または有機溶剤に有機質バインダーを溶解し、場合によって凝結遅延 剤および超遅延剤からなるグループから選ばれた1種以上の剤を添加した後、得 られた有機質バインダー溶液中に強化繊維を導入することにより、該有機質バイ ンダーを該強化繊維表面に付着させおよび/または該強化繊維間に含浸せしめ、
- (2) 得られた有機質バインダー層が形成された強化繊維を水硬性無機粉体が収容されている容器内に通過させることにより、水硬性無機粉体を付着させ、
- (3)前記工程で処理された強化繊維を乾燥処理、および/または熱処理して強

化繊維に含まれる水および/または有機溶剤を除去することにより、有機質バインダーを介して強化繊維の周囲に水硬性無機粉体が固定された、前記性質を有する繊維複合の水硬性補強材を得ることを特徴とする。

[0034]

本発明の三番目の製造方法は、

- (1)水、または水と有機溶剤とを混合した分散媒に、場合によって凝結遅延剤 および超遅延剤からなるグループから選ばれた1種以上を添加した後、水硬性無 機粉体を分散させ、
- (2)得られた水硬性無機粉体分散液中に強化繊維を導入することにより、該水 硬性無機粉体分散液を該強化繊維の表面に付着させおよび/または該強化繊維間 に含浸させ、
- (3)水、または有機溶剤に有機質バインダーを溶解し、有機質バインダー溶液を容器内に収容し、該有機質バインダー溶液が収容された容器内に、前記工程で得られた強化繊維を通過させて該有機質バインダー溶液と接触させるか、または、該強化繊維に有機質バインダー溶液を噴霧することにより、該強化繊維の表面を有機質バインダーでコートしおよび/または該強化繊維間に有機質バインダーを含浸させ、
- (4)前記工程で処理された強化繊維を乾燥処理、および/または熱処理して強 化繊維に含まれる水および/または有機溶剤を除去することにより、有機質バイ ンダーを介して強化繊維の周囲に水硬性無機粉体が固定された、前記性質を有す る繊維複合の水硬性補強材を得ることを特徴とする。

[0035]

前記各製造方法において、凝結遅延効果剤の混入量は、凝結遅延効果剤が有機 溶剤の場合には、有機溶剤/(水+有機溶剤)比で0~99重量%であることが また、凝結遅延効果剤が凝結遅延剤および超遅延剤からなるグループから選ばれ たものである場合には、水硬性無機粉体100重量部に対して0.1~5重量部 であることが、分散媒である水と水硬性無機粉体との水和反応を効果的に抑制す ることができるので好ましい。

[0036]

前記「有機質バインダーを介して強化繊維の周囲に水硬性無機粉体が固定され」とは、有機質バインダーによって水硬性無機粉体を強化繊維の表面に接着、または糊着させること、および有機質バインダーと強化繊維と一部の水硬性無機粉体との接着物で水硬性無機粉体を包み込み、または挟み込んで、該水硬性無機粉体を強化繊維の周囲に固定させることを指す。前者の固定方法の場合は、有機質バインダーによって水硬性無機粉体同士を接着し、その端を強化繊維表面に接着させることも可能である。

[0037]

本発明では、分散媒、バインダー用溶剤、及び前記場合によって用いられる他 の混和剤のうち少なくとも一方の成分中には、少なくとも水が含まれることが必 須要件である。

[0038]

水を水硬性無機粉体の分散媒に使用する場合には、前記混和剤の添加が可能となる。これらの混和剤は水を溶剤とした、減水剤、AE減水剤、高性能減水剤、流動化剤、セメント混和用ポリマーディスパージョン等であるので、水硬性無機粉体の分散媒が有機溶剤である場合には、該分散媒にこれらの水を溶剤とした混和剤を添加すると、分散媒の粘度を低下させることができる。したがって、作業性が良好となり、含浸性が向上し、脱溶剤工程に長時間を要することがなく、分散媒の使用量を減らすことができる。また、乾燥工程を経て得られた製品においては、分散媒の存在していた箇所の空隙が減し、該空隙が原因の水硬性補強材の強度低下をきたす不都合を解消できる等の製品品質の向上等の利点がある。

[0039]

水を有機質バインダーの溶剤として使用する場合には、水溶性有機質バインダーの使用が可能となる。例えば、ポリエチレンオキサイド、メチルセルロース、ポリビニルアルコールといった、水硬性無機質粉体を強化繊維に固定させるための好ましいバインダーであるが、これらのバインダーを溶解させるために毒性のない溶剤である水が利用できる。すなわち、例えば、前記ポリエチレンオキサイドを有機溶剤で溶解するには、原癌性物質であるベンゼンなどを使用するか、アセトンを40~60℃に加温して使用するなどの不都合があるが、溶剤として水

を使用する場合にはこれらの不都合を排除できる。

[0040]

本発明の繊維複合の水硬性補強材の製造過程では、この水による水硬性無機粉体の硬化が進行するので、これを防止するために、前記した凝結遅延手段を施すことが必須である。

[0041]

凝結遅延手段として用いられる凝結遅延効果剤には、次のものが挙げられる。 すなわち、有機溶剤、凝結遅延剤および超遅延剤からなるグループから選ばれた 1種以上である。

[0042]

本発明の製造方法によって製造される繊維複合の水硬性補強材の形態は以下のものがある。すなわち、ストランド状、ロービング状、ロープ状、組紐状、一方向シート状の水硬性補強材、および/または前記ストランド状、ロービング状の水硬性補強材を編織してなる織物状、網状の水硬性補強材、および/または前記ストランド状、ロービング状の水硬性補強材を所定長に切断してなるチョップドストランド状の水硬性補強材、および/または前記チョップドストランド状の水硬性補強材を物理的または化学的に結合させてなる不織布状、マット状の水硬性補強材が挙げられる。

[0043]

一方向シート状、織物状、網状、不織布状、マット状物の場合はロールに巻き取ることができ、ストランド状、ロービング状、ロープ状、組紐状等の長軸状の場合には、ボビンに巻き取ることができる。

[0044]

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

[0045]

本発明に用いる強化繊維としては、強度、弾性率が高く、且つ耐火・耐熱性、耐久性、水硬性無機物との親和性に優れ、且つ水硬性無機マトリックスの強アルカリに侵されないものなら特に制限はないが、炭素繊維或いは炭素質繊維が特に

好ましい。

[0046]

本明細書における「炭素繊維」とは、アクリル繊維または石油および石炭ピッチ、レーヨン繊維を原料として、高温炉内で焼成することで製造される炭素含有量が90重量%以上の繊維である。また、本明細書における「炭素質繊維」とは、炭素繊維と耐炎繊維の中間領域にある性質の繊維をいい、炭素含有量が70~90重量%の繊維をいい、このような炭素質繊維は、例えば、特開昭61-119717号公報、特開昭61-119717号公報などに記載されているものも使用できる。炭素質繊維は親水性に優れるので、特に、コンクリート構造物に適用するのに有利である。

[0047]

本発明に用いる有機質バインダーは、水硬性無機粉体を一時的に強化繊維の周囲に固定できるもので、製膜性が良く少量の使用で効果が得られ、且つ安価なものが好ましく、例えば、以下の熱可塑性接着剤、エラストマー接着剤などが使用できる。

[0048]

該熱可塑性接着剤、エラストマー接着剤は、水、または水と有機溶剤の混合溶剤に溶解させた有機質バインダー溶液として用いられる。前記熱可塑性接着剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリメチルメタアクリレート、ポリスチレン、メチルシアノアクリレート、ポリブタジエン、ポリベンゾイミダゾール、ポリパラフェニルオキシド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ABS、ポリエチレンテレフタレート、ポリ酢酸ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体、プロピオン酸ビニル、塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリパラビニルフェノール、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ケトン樹脂、イソブチレン無水マレイン酸共重合体、ポリエチレンオキサイド、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリウレタンなどが使用できる。

[0049]

前記エラストマー接着剤としては、天然ゴム、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、ニトリル・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、ブチルゴム、シリコンゴムなどが使用できる。

[0050]

上記の有機質バインダーのうち、ポリエチレンオキサイド(略語: PEO)、 メチルセルロース、ポリビニルアルコールは水溶性高分子系バインダーであり、 水溶性である前記した利点を有する。

[0051]

本明細書中で「水硬性無機粉体分散有機質バインダー溶液」とは、前記有機質バインダー溶液に水硬性無機粉体を分散させたものである。水硬性無機粉体分散 有機質バインダー溶液の調製に使用した水は、水硬性無機粉体が硬化しないよう に完全に乾燥させる必要がある。

[0052]

また、有機溶剤を用いる場合は、残存溶剤が、繊維複合の水硬性補強材の製品としての使用時に、水和硬化を阻害しないよう、製造時の脱溶剤工程において繊維複合の水硬性補強材を十分乾燥させる必要がある。有機溶剤は、有機質バインダーが溶解するものならば種類を問わないが、人体への安全性、水との相溶性などからアセトン、工業用エタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコールなどが望ましい。疎水性の有機溶剤を使用する場合は、水、親水性の有機溶剤との3成分系以上とすることが望ましい。製造工程で蒸発させたバインダー溶剤、分散媒は、有機溶剤のみ単離して回収され再利用される。

[0053]

本発明に使用される水硬性無機粉体は、普通ポルトランドセメント、白色ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、超早強ポルトランドセメント、高炉セメント、アルミナセメント、シリカセメント、耐硫酸塩セメント、フライアッシュセメント、およびこれらと潜在水硬性を有する高炉水砕スラグ、シリカフューム、フライアッシュや粉末フェライトとの混合物を主成分とする粉体である。

[0054]

水硬性無機粉体の粒径は、平均粒径0.1~100ミクロンmが望ましい。水 硬性無機粉体の平均粒径が100ミクロンmを超えると、強化繊維として炭素繊 維を使用した場合、炭素繊維が折損するトラブルを生じる。また、水硬性無機粉 体の平均粒径が大きいと強化繊維の体積含有率が上がらず、水硬性補強材の強度 が向上しない。水硬性無機粉体の平均粒径が0.1ミクロンm未満であると、該 粉体の比表面積が増大するため、水硬性無機粉体分散有機質バインダー溶液の粘 度が増大し、強化繊維間に該粉体を含浸させることが困難となる。

[0055]

(有機質バインダー溶液重量/無機粉体重量) 比を大きくすることによって、 水硬性無機粉体分散有機質バインダー溶液の粘度の増大を防ぐことができる。

[0056]

本発明の繊維複合の水硬性補強材の製造において、凝結遅延効果剤として用いられる、有機溶剤、凝結遅延剤、および/または超遅延剤は、製造工程に存在する水と水硬性無機粉体との水和反応を抑制できる。

[0057]

凝結遅延効果剤としての有機溶剤は、単位容積中の水の割合を減らすことになり、水による水硬性無機粉体(例えば、セメント粒子)へのアタック(水和反応)の機会を少なくすることにより、水硬性無機粉体の凝結遅延効果をもたらす。水と有機溶剤との混合溶剤中の水と有機溶剤との割合は、有機溶剤/(水+有機溶剤)比で0~99重量%とすることができる。特に好ましくは、50~90重量%である。

[0058]

凝結遅延効果剤としての凝結遅延剤、超遅延剤は、水硬性無機粉体(例えば、セメント粒子)への吸脱着メカニズムによる遅延効果や、水硬性無機粉体との錯体或いはキレートの形成による遅延効果の機能がある。本発明において、凝結遅延剤、超遅延剤として利用できる化合物の例には、リグニンスルホン酸系、ポリオール系、ナフタレンスルホン酸系、オキシカルボン酸系、ケイフッ化物系の公知の凝結遅延剤、超遅延剤を使用することができ、これらを水硬性無機粉体に対して固形分換算で0.1~5重量%添加するのが好ましい。

[0059]

本発明において場合によって用いられる他の混和剤には、減水剤、AE減水剤、高性能減水剤、流動化剤、および/またはセメント混和用ポリマーディスパージョンを用いることができ、これらの他の混和剤は、製造工程の任意の段階に添加することができ、例えば、水、または水と有機溶剤との混合溶剤に溶解または分散させて使用することができ、また分散媒に直接添加することも可能である。特に、減水剤、AE減水剤、高性能減水剤、流動化剤を使用することで、水硬性無機粉体分散有機質バインダー溶液の粘度の増大を抑えて水の使用量を減らすことができる。

[0060]

他の混和剤のうち、減水剤、AE減水剤は、その化学成分の種類により、固体 -液体間での最面活性作用による水硬性無機粉体(例えば、セメント粒子)の分 散機能や、微小空気泡を連行する機能や、水硬性無機粉体の水和反応の関する凝 結硬化速度の調節作用をする機能等があることが知られているものであり、これ らの機能を使い分けることができる。

[0061]

高性能減水剤は、水硬性無機粉体(例えば、セメント粒子)の優れた分散力を 有し、ナフタリンスルホン酸系ホルマリン高縮合物で代表されるナフタリン系化 合物と、スルホン化メラミンホルマリン縮合物であるメラミン系化合物が知られ ているものである。

[0062]

流動化剤は、水硬性無機粉体(例えば、セメント粒子)の分散と流動化効果を 有するものとして知られているものである。

[0063]

セメント混和用ポリマーディスパージョンは、水硬性無機粉体分散有機質バインダー溶液の流動性を改善し、且つ有機質バインダーとしても機能する。

[0064]

本発明の繊維複合の水硬性補強材の製造方法において使用される、有機質バインダー、バインダー用溶剤、分散媒、遅延効果剤、他の混和剤の使用において、

各剤の使用態様は下記の表1のように分類することができる。

[0065]

【表1】

N o	パインダー	パインダー溶媒	分散媒	遅延効果剤	その他混和剤
1	水溶性高分子	水	水	凝結遅延剤、 超遅延剤	(減水剤、 流動化剤)
2	同上	同上	水+有機溶剤	有機溶剤	同上
3	同上	同上	同上	有機溶剤+ 凝結遅延剤、 超遅延剤	同上
4	その他	有機溶剤	水+有機溶剤	有機溶剤	(減水剤、 流動化剤)
5	同上	同上	同上	有機溶剤+ 凝結遅延剤、 超遅延剤	同上

[0066]

本発明にて製造される繊維複合の水硬性補強材において、水硬性補強材全体に 占める水硬性無機粉体の量は、少ないほどドレープ性、取扱い性に優れるが、水 硬性無機粉体が強化繊維間に確実に充填されていないと、水を付与して硬化させ た後の物性が十分に発現されない。このため、用いる水硬性無機粉体の粒径によ り異なるが、繊維複合の水硬性補強材全体における水硬性無機粉体の割合は、体 積含有率で50~99%とするのが好ましく、特に好ましくは70~95%であ る。

[0067]

本発明にて製造される繊維複合の水硬性補強材において、有機質バインダーと 水硬性無機粉体との比は、耐火性を考慮すると有機質バインダー量をできるだけ 少なくするのが好ましいが、少なすぎると現場施工時に水硬性無機粉体が脱落し てしまう。このため、用いる水硬性無機粉体の粒径により異なるが、強化繊維+水硬性無機粉体+有機質バインダーの総和に対する有機質バインダーの割合は、0.1~40体積%とするのが好ましく、特に好ましくは1~10体積%である

[0068]

本発明の製造方法により得られた繊維複合の水硬性補強材は、繊維強化熱硬化性樹脂補強材シートや鋼板などに代わる補強・補修材料として、また、セメントモルタル・コンクリート製プレキャスト製品の製造、およびコンクリート構造物の新設工事に使用される強化材として用いることができる。

[0069]

本発明の製造方法により得られた繊維複合の水硬性補強材は、施工時に水を付与することでマトリックスを形成している水硬性無機粉体が水和し、その後硬化する。本発明の製造方法により得られた繊維複合の水硬性補強材は、不透湿材にて包装し、大気中の水分による硬化を防止すれば長期間の保存が可能である。

[0070]

本発明の製造方法にて製造される繊維複合の水硬性補強材は、ほとんどが無機物で構成されているため、耐火・耐熱性に優れ、且つモルタルやコンクリートとの接着性に優れる。従って、コンクリート構造物の火災時に延焼しないため、防・耐火被覆が不要となり、且つ無機物同士の接着のためその施工においてプライマー工程は不要となる。

[0071]

本発明の製造方法にて製造される繊維複合の水硬性補強材は、軽量でドレープ性に優れるため、剪断補強筋配設時の作業性が著しく向上し、且つ火災時にも構造物の耐力低下を生じない。さらに、従来の強化繊維チョップドストランドの替わりにモルタルやコンクリート中に均一分散させて使用した場合は、セメントの未含浸部分を生じないため、強化繊維の強度を複合材に反映させやすい。

[0072]

水硬性無機粉体を硬化させるための水は、補強材中の水硬性無機粉体量によって過不足なく与えることが必要であり、例えばセメント系では、水/セメント比

が20~60重量%、特に好ましくは25~45重量%となるように与えるのが 望ましい。

[0073]

【実施例】

[実施例1]

水とアセトンとの混合溶剤(水/アセトン比=50重量%)に、ナフタレンスルホン酸系凝結遅延型高性能減水剤を添加し、ポリエチレンオキサイド(略語:PEO)を濃度が5重量%となるように加え、完全に溶解させた。次に、超微粉高炉系セメント100重量部、シリカフューム20重量部を粉体状態で混合したものを用意し、前記PEOを溶解した水/アセトン混合溶剤に、混合溶剤/粉体比=40重量%となるように投入し混練して、粘度13ポイズの水硬性無機粉体分散有機質バインダー溶液を得た。

[0074]

得られた水硬性無機粉体分散有機質バインダー溶液を含浸浴槽に入れ、ここに強化繊維としてPAN(ポリアクリロニトリル)系高強度炭素繊維ストランド 〔東邦レーヨン(株)製「ベスファイトHTA-12K」(登録商標),直径7ミクロン×12000フィラメント〕40本を平行にそろえ、ストランド1本当たりの引張り張力1.5kg、ライン速度5m/分で連続的に浸漬させ、フィラメント間に水硬性無機粉体分散有機質バインダー溶液を含浸させた。

[0075]

次いで、含浸浴槽を出た後で過剰の水硬性無機粉体分散有機質バインダー溶液 を除去した。続いて、水硬性無機粉体分散有機質バインダー溶液を含浸した炭素 繊維シートを120℃の乾燥機に通し、水とアセトンとを蒸発させ、最終的に炭 素繊維を強化繊維とし、未硬化で且つ乾燥状態のセメント組成物をマトリックス とする一方向シート状の炭素繊維複合の水硬性補強材を得た。

[0076]

本実施例1の一方向シート状の水硬性補強材は、厚さが1.8mm、炭素繊維目付 $300g/m^2$ 、トータル目付 $2478g/m^2$ であった。また、炭素繊維+セメント組成物+PEOの総和に対するセメント組成物の割合は83体積%、

同じくPEOの割合は5体積%であった。

[0077]

本実施例1の一方向シート状の炭素繊維複合の水硬性補強材を既設コンクリート面に貼付して、室温下における曲げ補強効果を調べた。曲げ試験供試体は、以下の手順で作製した。

[0078]

まず、JIS A1132「コンクリートの強度試験用供試体の作り方」に準拠して製作した $100mm \times 100mm \times 400mm$ 長のコンクリート試験体(圧縮強度 $322kgf/cm^2$)を用意し、試験体表面をマキタ社製コンクリートカンナPC110(商品名)を用いて、骨材が全面に出現するまで研磨した。次に、本試験体に水を散布した。散布は、試験体が吸水しなくなるまで行なった。

[0079]

本実施例1の一方向シート状の炭素繊維複合の水硬性補強材を炭素繊維の配向方向がコンクリート試験体の長さ方向と合致するようにして1枚貼り付けて、その上から620g/m 2 (水/セメント比=30重量%)となるように水を散布した。そのまま、20 ∞ ×4週間の養生を行ない曲げ試験に供した。曲げ試験は、JIS A1106「コンクリートの曲げ強度試験方法」に準拠して、室温下で実施した。その結果を下記の表2に示す。

[0080]

炭素繊維複合の水硬性補強材を貼付した試験供試体は良好な曲げ強度を示した

[0081]

[実施例2]

前記実施例1と同様にして製作した炭素繊維複合の一方向シート状の水硬性補強材を不透湿性の袋に入れ1ヶ月保存した。その後、前記実施例1と同様にして該一方向シート状の水硬性補強材をコンクリートに貼付して、室温下における曲げ補強効果を調べた。

[0082]

曲げ試験供試体の製作手順、曲げ試験方法は前記実施例1に準拠した。その結

果を下記の表2に示す。

[0083]

1ヶ月間保存した本実施例2の炭素繊維複合の一方向シート状の水硬性補強材は、製作直後のものや、下記の比較例1、2と同等の曲げ補強効果を示し、長期保存性に優れることを確認した。

[0084]

[比較例1]

アセトンに、PEOを、濃度が5重量%となるように加え、完全に溶解させた。次に、超微粉高炉系セメント100重量部、シリカフューム20重量部を粉体状態で混合したものを用意し、前記PEOを溶解したアセトンに、アセトン/粉体比=50重量%となるように投入し混練して、粘度10ポイズの水硬性無機粉体分散有機質バインダー溶液を得た。

[0085]

得られた水硬性無機粉体分散有機質バインダー溶液を含浸浴槽に入れ、前記実施例1と同様にして一方向シート状の炭素繊維複合の水硬性補強材を得た。

[0086]

得られたシート状の水硬性補強材は、厚さが1.7mm、炭素繊維目付300 g/m^2 、トータル目付2340 g/m^2 であった。また、炭素繊維+セメント組成物+PEOの総和に対するセメント組成物の割合は77体積%、同じくPEOの割合は5体積%であった。

[0087]

前記実施例1と同様にして該一方向シート状の水硬性補強材をコンクリートに 貼付して、室温下における曲げ補強効果を調べた。曲げ試験供試体の製作手順、 曲げ試験方法は前記実施例1に準拠した。その結果を下記の表2に示す。

[0088]

[比較例2]

前記比較例1と同様にして製作したシート状の炭素繊維複合の水硬性補強材を 不透湿性の袋に入れ1ヶ月間保存した。その後、前記比較例1と同様にして水硬 性補強材の成形板を成形し、室温下における曲げ補強効果を調べた。その結果を 下記の表2に示す。

[0089]

【表2】

	補強材	曲げ強度(kgf/cm²)
実施例1	水硬性補強材(混合溶剤系)	1 4 5
実施例2	水硬性補強材(混合溶剤系)	(1ケ月保存) 138
比較例1	水硬性補強材(有機溶剤系)	1 4 6
比較例2	水硬性補強材(有機溶剤系)	(1ケ月保存) 143
	未補強	4 3

[0090]

【発明の効果】

本発明の製造方法にて製造される繊維複合の水硬性補強材は、水を付与することで水硬性無機のマトリックスを形成し、その後硬化することができるため、コンクリート構造物の補強・補修材料として、或いは建築材料として使用できる。

[0091]

本発明の製造方法にて製造される繊維複合の水硬性補強材は、ほとんどが無機物で構成されているため、耐火・耐熱性、耐久性に優れる。

[0092]

本発明にて製造される繊維複合の水硬性補強材は、ほとんどが無機物で構成されているため、モルタルやコンクリートとの接着性に優れ、接着施工時にプライマーが必要ない。

[0093]

本発明の製造方法にて製造される繊維複合の水硬性補強材は、不透湿材にて包装することにより大気中の水分による硬化を防止でき、長期間の保存が可能である。

[0094]

本発明の繊維複合の水硬性補強材の製造方法では、分散媒、バインダー用溶剤、及び前記場合によって用いられる他の混和剤のうち少なくとも一方の成分中には、水が含まれているので、

①水硬性無機粉体の分散媒に少なくとも水を使用する場合には、有機溶剤100%を用いた場合に比べて、同じ使用量で水硬性無機粉体分散有機質バインダー溶液の粘度を低下させることができ、作業性が良好となり、含浸性が向上し、脱溶剤工程に長時間を要することがなく、分散媒の使用量を減らすことができるため、乾燥工程により分散媒の存在していた箇所の空隙を減らすことができ、水硬性補強材の強度低下をきたす不都合が解消できる等の製品品質の向上等の利点があり、また、

②有機質バインダー用溶剤として少なくとも水を使用する場合には、バインダー として水溶性有機質バインダーの使用が可能となる。

特平10-052854

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 セメントモルタル・コンクリート製プレキャスト製品の製造材料 として、或いはコンクリート構造物の補強・補修工事材料として、施工性、セメ ントモルタル・コンクリートとの接着性、耐火・耐熱性、耐久性に優れる繊維複 合の水硬性補強材の製造方法を提供する。

【解決手段】 分散媒と、該分散媒に分散される水硬性無機粉体と、有機質バインダー用溶剤と、該有機質バインダー用溶剤に溶解される有機質バインダーと、場合によって用いられる前記成分以外の他の混和剤を用い、且つこれらの材料の少なくとも一方の成分中には水が含まれるものを製造原料として用いる。該原材料を水硬性無機粉体の凝結を遅延させる凝結遅延手段を施しながら、前記原材料の各成分を順次あるいは同時に強化繊維に適用し、脱溶剤して固定化させる。得られたものは、水と接触する前は水和硬化反応が停止した状態でしなやかさを保持し、且つ、水と接触する前は水和硬化反応が進行する性質の繊維複合の水硬性補強材となる。凝結遅延手段には、有機溶媒、凝結遅延剤及び超遅延剤からなる凝結遅延効果剤から選ばれた1種以上を水に存在させる。

【選択図】 なし

特平10-052854

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000003090

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋3丁目3番9号

【氏名又は名称】

東邦レーヨン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100099139

【住所又は居所】

東京都千代田区神田淡路町2丁目1番地 T金井ビ

ル 光来出特許事務所

【氏名又は名称】

光来出 良彦

出願人履歴情報

識別番号

[000003090]

1. 変更年月日

1990年 9月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋3丁目3番9号

氏 名

東邦レーヨン株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)